

HYDROGÈNE SULFURÉ

ET

HYGIÈNE PROFESSIONNELLE

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Nancy

(MENTION PHARMACIE)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 27 JUIN 1925

par

Joseph KLUPT

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE POZNAN (POLOGNE)

Né à Ruda-Opalin, le 20 Février 1899

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :	{	MM. FAVREL, Professeur. . .	{	Président.
		DOURIS, Professeur . . .		Juges.
		PASTUREAU, Professeur . . .		

IMPRIMERIE CAMILLE ANDRÉ

1, Boulevard Jean-Jaurès — Téléphone 2.56

NANCY

—
1925



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547423_0021

HYDROGÈNE SULFURÉ

ET

HYGIÈNE PROFESSIONNELLE

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Nancy



(MENTION PHARMACIE)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 27 JUIN 1925

par

Joseph KLUPT

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE POZNAN (POLOGNE)

Né à Ruda-Opalin, le 20 Février 1899

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :	{	MM. FAVREL, Professeur. .	Président.
		DOURIS, Professeur. . .	Juges.
		PASTUREAU, Professeur. .	

IMPRIMERIE CAMILLE ANDRÉ

1, Boulevard Jean-Jaurès — Téléphone 2.56

NANCY

1925

PERSONNEL ENSEIGNANT

PROFESSEURS :

MM. FAVREL, *, I U.....	Chimie organique.
GRÉLOT, *, I U, ☼.....	Pharmacie galénique.
BRUNTZ, *, ☼, I U, ☼. * * ..	Matière médicale.
DOURIS, U, ☼, *.....	Toxicologie et Analyse chimique.
PASTUREAU, *, U.....	Pharmacie chimique.
SEYOT, *, ☼, U.....	Histoire naturelle.
LASSEUR, U, ☼.....	Bactériologie.

AGRÉGÉ LIBRE :

M. GIRARDET, I U.....	Chimie et Toxicologie.
-----------------------	------------------------

CHARGÉS DE COURS :

MM. FAVREL, *, I U.....	Chimie minérale et Minéralogie.
GRÉLOT, *, I U, ☼.....	Hydrologie.
BRUNTZ, *, ☼, I U, ☼, * * ..	Zoologie.
DOURIS, U, ☼, *.....	Chimie biologique.
PILLOT, I U.....	Physique.
VERNIER, I U.....	Hygiène.
RENARD, I U.....	Législation et Déontologie.

CHEFS DE TRAVAUX :

MM. CORDEBARD, U, ☼.....	Toxicologie, Chimie, Analyse chimique.
PILLOT, I U, chargé de trav..	Physique.
GILLOT, U, ☼.....	Pharmacie.
STEIMETZ.....	Micrographie.
VERNIER, I U.....	Microbiologie et Parasitologie.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A M. E. KOHN-ABREST

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

HOMMAGE DE MON PROFOND RESPECT

ET DE MA TRÈS VIVE GRATITUDE

A M. LE PROFESSEUR DOURIS

HOMMAGE RESPECTUEUX ET RECONNAISSANT

INTRODUCTION

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Toxicologie, à la Préfecture de Police de Paris, sous la direction de M. Kohn-Abrest.

Nous prions ce Maître d'agréer l'expression de notre profonde reconnaissance. Jamais nous n'oublierons l'accueil qui nous a été fait pendant notre séjour au laboratoire, et nous sommes très heureux de remplir notre devoir en lui exprimant nos sentiments.

Nous prions M. le Professeur Douris de bien vouloir agréer nos remerciements très sincères et l'assurance de nos sentiments affectueusement reconnaissants.

Nous prions M. le Professeur Bruntz, doyen de la Faculté, le grand ami de la Pologne et de la pharmacie polonaise, d'agréer également l'hommage de notre gratitude pour l'accueil cordial qu'il nous a fait, et pour toutes les facilités qu'il nous a accordées.

Nous remercions également aussi MM. les Professeurs Favrel et Pastureau pour l'honneur qu'ils nous font d'être de notre jury.

Nous adressons enfin aussi l'expression de notre profonde gratitude à M. Bouligaud pour ses précieux conseils qu'il nous a prodigués, et à tous nos amis du laboratoire : MM. Ramel, Danichert, Mousseron.

Les jours que nous avons passés au Laboratoire de Toxicologie à la Préfecture de Police comptent parmi nos jours les plus heureux, et nous sommes persuadé que leur souvenir ne s'effacera jamais.

dégager des gaz à odeur sulfurée, qui noircissent rapidement les parties des navires peintes à la céruse. Les émanations des gaz venaient de la putréfaction du plankton lorsqu'il meurt en eau peu profonde, la chaleur du soleil amène une putréfaction rapide.

Ce gaz a été déjà observé par Libavius et par Lemery. Ronelle, en 1754, puis Meyer, en 1764, l'ont examiné de plus près, mais l'étude scientifique en a été faite par Scheele en 1777.

Bertholet, en 1796, reconnut que c'était un acide non oxygéné et étudia quelques sulfures.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES D'HYDROGÈNE SULFURÉ

L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore, d'odeur caractéristique (œufs pourris).

La densité est $D = 1,1912$ (Gay-Lussac et Thénard), $1,1791$ (Thomson), $1,1895$ (Leduc), calculé $1,1769$ (1).

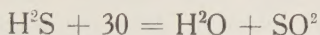
Poids du litre en grammes : $1,523$. Liquéfaction dans température $- 61^{\circ}$ (pression atmosphérique = 1). A $+ 11^{\circ}$ le gaz se liquéfie sous 14 atmosphères. Poids d'un litre de gaz liquéfié en grammes : $860,0$.

L'eau dissout 4,37 fois son volume de gaz hydrogène sulfuré à 0° , et 3,23 fois à 15° .

L'alcool en dissout 18 fois son volume à 8° , et 12 fois son volume à 10° .

(1) Moissan, *Traité de Chimie*, t. I, page 341. Edit. Masson et C^{ie}. Paris 1904.

L'hydrogène sulfuré s'enflamme à l'air : un morceau de fer ou de charbon porté au rouge suffit pour provoquer cette inflammation ; avec un excès d'air, elle s'effectue suivant :



mais, en présence d'une quantité insuffisante d'air, il se dépose du soufre :



Sa combustion peut s'effectuer lentement si on le soumet mélangé d'air à l'action de la ponce chaude, d'un charbon incandescent, de boules d'argile platinées, etc... Le cuivre et l'argent très divisés provoquent à froid ce phénomène. Les oxydants agissent violemment sur lui : il s'enflamme en présence de l'acide azotique fumant, du bioxyde de thallium, du peroxyde de manganèse de plomb, d'argent, de diverses chromates et chlorates, de l'acide hypochloreux gazeux, etc... Le chlore et le brome décomposent l'hydrogène sulfuré sec ou humide. L'iode n'agit pourtant qu'en présence d'eau et jusqu'à formation d'une solution contenant 25% d'acide iodhydrique ; la décomposition s'arrête à cette concentration (1).

La plupart des oxydes métalliques sont transformés en sulfures, mais seulement en présence des traces d'eau.

La chaleur décompose l'hydrogène sulfuré en soufre et hydrogène : cette décomposition s'effectue à 400°. Elle a lieu également mais assez lentement, par l'étincelle électrique.

(1) J. Ogier et E. Kohn-Abrest, *Traité de Chimie toxicologique*. t. I, p. 238. 2^e Edit. Doïn. Paris 1924.

TOXICOLOGIE

On sait que la toxicité de l'hydrogène sulfuré est considérable lorsqu'il est introduit dans les voies respiratoires et, qu'au contraire, ingéré dans l'estomac à l'état de solution aqueuse, il est supporté à des doses assez élevées (eaux minérales sulfureuses).

Rappelons encore que l'injection de la solution aqueuse de ce gaz dans le système veineux d'un animal paraît à peu près inoffensive (1) ; Claude Bernard a montré que le gaz ainsi introduit dans l'organisme est éliminé par les poumons avec une grande rapidité : lorsqu'on injecte, dans la jugulaire d'un chien, un peu de solution d'hydrogène sulfuré, presque aussitôt, l'élimination pulmonaire commence, et l'on peut s'en rendre compte en plaçant devant la bouche de l'animal un papier imprégné d'acétate de plomb, qui noircit. Cette élimination se termine en peu de temps.

Si les doses injectées dans le sang sont trop considérables, l'animal succombe avec des convulsions. La mort peut être aussi produite par absorption cutanée ; on le démontre lorsqu'on plonge le corps des animaux, moins la tête, dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sulfuré, comme l'ont démontré les expériences de Nysten (2), de Chaussier, de Chatin, etc... Toutefois, la mort arrive moins vite dans ces cas.

C'est surtout lorsqu'il est introduit dans les voies respiratoires que l'hydrogène sulfuré est puissamment toxique. On indique qu'un oiseau succombe immédiatement dans une

(1) Berthelot, *C. R. Ac. Sc.*, t. 76, p. 741, 1875.

(2) Rabuteau *Eléments de toxicologie et médecine légale*, p. 91, Paris 1887.

atmosphère à 1/1500 (en volumes). Dans la proportion de 1/140 il tue environ en cinq heures (1) les animaux mis en expérience. Les chiens ne supportent pas une atmosphère à 1/800 ; ils paraissent pouvoir vivre dans une atmosphère à 1/1000. Brouardel et Loye ont trouvé que l'hydrogène sulfuré est mortel à la dose de 0,12% ; des chiens sont morts en trois minutes dans une atmosphère contenant 2% d'hydrogène sulfuré ; après 17 à 50 minutes dans un milieu à 0,5%.

Dans ce milieu de 1/800, ils s'agitent au bout de quelques secondes, poussent des cris plaintifs, roidissent leurs pattes, rendant involontairement les urines, et tombent sans mouvement (Dupuytren et Thénard [2]).

Les chevaux succombent dans une atmosphère à 1/250.

Dans un mélange à 1/100 d'hydrogène sulfuré et d'air, un cobaye tombe sur le flanc en 15 secondes, et la respiration s'arrête au bout de 45 secondes (3). Dans des mélanges compris entre 1/400 et 1/700 d'hydrogène sulfuré et d'air, un cobaye meurt entre 3 et 9 minutes.

Peyrou (4) est arrivé à conclure que l'hydrogène sulfuré agit sur les animaux avec d'autant plus d'énergie que la respiration est plus active, en d'autres termes, agit d'autant plus vivement que son transport dans les profondeurs de l'organisme est plus rapide. C'est pour cela que les insectes aériens et les oiseaux sont si sensibles à l'action de ce poison,

(1) Lehmann, *Sitz. Akad. München* p. 179, 1887.

(2) Rabuteau, *Eléments de toxicologie et médecine légale*, p. 92, Paris 1887.

(3) L. Barthe, *Toxicologie chimique*, p. 52, Edit Vigot frères. Paris, 1918.

(4) Peyrou, *De l'action toxique et physiologique de l'hydrogène sulfuré sur les animaux*. Thèse docteur ès-sciences, p. 192, Paris 1888.

tandis que les poissons, les batraciens et les mollusques résistent longtemps à de fortes doses.

Voilà le tableau des doses toxiques de H^2S sur différents animaux :

Oiseaux, moineaux, pinsons.....	1/2000
Grenouilles	5/100
Poissons	5/100
Mollusques : escargots, limaces.....	10/100
Crustacés : écrevisses.....	50/100
— cloportes.....	1/1000
Araignées	1/1000
Mouches	1/2000
Sauterelles	1/2000
Staphylins	1/1000
Dytiques	20/100
Vers (lombia).....	10/100 (1)

D'après les observations faites sur les animaux et aussi sur l'homme, les symptômes de l'intoxication sulfhydrique sont : la dilatation de la pupille, l'exophtalmie, la perte de la sensibilité, la circulation se ralentit rapidement, les mouvements respiratoires, d'abord de grande amplitude, diminuent et cessent même complètement parfois pour reprendre peu de temps avant la mort. Celle-ci survient, en général, très vite.

L'intoxication lente qu'on observe assez souvent (pénétration des gaz de fosses d'aisances dans les appartements, travaux dans les égouts) produit des malaises divers : coliques,

(1) Peyrou, *Thèse Doct. Sc.*, p. 192. Paris 1888.

vomissements ; si l'intoxication dure trop longtemps, les malades finissent par tomber dans l'état cachectique. On observe aussi des intoxications de ce genre chez certains ouvriers appelés à respirer des émanations dues à la décomposition du sulfure de carbone.

ACCIDENTS DU TRAVAIL

AIR DES ÉGOUTS ET DES FOSSES D'AISANCE

PLOMB DES VIDANGEURS

Les opérations industrielles dans lesquelles on peut se trouver en présence d'un dégagement de gaz sulfhydrique sont, outre celles que nous avons déjà citées :

Le bronzage en noir des métaux, pour lequel on emploie le sulfure d'arsenic ;

Le nettoyage des chaudières à vapeur, dans lesquelles la décomposition de l'eau en présence de matières organiques donne lieu à la formation de gaz sulfhydrique ;

Le travail des savonneries, où l'on consomme de la soude brute chargée de sulfures, au moment de la décomposition par les matières grasses ; l'hydrogène sulfuré se produit en abondance dans les grandes fabriques ;

Le travail des tanneries, où l'on emploie la chaux qui provient des usines à gaz, chaux toujours riche en sulfure de calcium ;

L'épilage des peaux ;

Le travail des raffineries.

Les accidents du travail les plus nombreux ont lieu parmi les ouvriers qui travaillent dans les égouts et comme vidangeurs des fosses d'aisances.

LES ÉGOUTS

Les émanations gazeuses des égouts ont été soumises aux analyses chimiques les plus variées ; on y a trouvé le gaz hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide carbonique, parfois l'hydrogène phosphoré et divers gaz de nature organique.

Herbert-Backer (1), par la comparaison des phénomènes morbides dûs à l'exposition prolongée de l'air émanant des égouts et de ceux obtenus avec les différents gaz qui le composent chimiquement, est arrivé à cette conclusion que ces symptômes sont dûs principalement à l'hydrogène sulfuré contenu dans les eaux des égouts. Parmi les liquides qui viennent s'y rendre, beaucoup contiennent des sulfates en plus ou moins grande quantité, et ils sont réduits en sulfures. Aussi, un grand nombre de matières organiques non décomposées peut s'accumuler dans les égouts.

C'est surtout pendant le nettoyage des égouts encombrés que les accidents rapides et funestes se manifestent. Le plus souvent, un pareil travail ne provoque que des nausées, des vertiges, de la céphalalgie, un malaise général qui se dissipe à l'air ou ne se prolonge que peu de temps. Mais il arrive trop souvent encore que les malheureux ouvriers tombent comme sidérés par les gaz qu'ils viennent de respirer. Dans quelques circonstances, les gaz développés dans les égouts présentent d'autant plus de danger pour les ouvriers que les fabriques y déchargent actuellement leurs résidus, ce qui fournit l'occasion de réactions violentes et instantanées, amenant la formation d'une quantité considérable d'hydrogène sulfuré.

(1) A. Layet, *Encyclopédie d'Hygiène et Méd. publique* de Rochard, t. VI, p. 561, Edit. Bataille, Paris 1894.

On conçoit qu'en pareil cas des accidents funestes peuvent arriver dans les égouts les plus ventilés et les mieux tenus (1).

Dans les vieux égouts, l'observation a démontré que le dégagement des gaz délétères est surtout abondant aux endroits nouvellement déblayés. Cela provient de l'absorption des émanations gazeuses par les pierres poreuses qui ont servi à la construction des égouts.

Ces gaz, contenus par la pression de la vase et des matières, sortent des pores de la pierre, dès que ces matières sont enlevées et se répandent dans l'égout, de sorte que jusqu'à épuisement de ces gaz, dix ou douze jours environ, les parties curées sont les plus dangereuses à traverser.

D'après Orfila (2), lorsque la masse des matières n'est pas remuée, l'air contient de un à quatre centièmes de moins d'oxygène. Treize fois sur vingt-et-une, la diminution était de trois centièmes et six fois de quatre centièmes.

L'azote s'est trouvé six fois dans les mêmes proportions que dans l'air et treize fois il y en avait un centième de moins.

Constamment, l'air contenait une proportion notable d'acide carbonique, quatre fois la quantité de ce gaz s'élevait à un centième plus une fraction et deux fois à trois centièmes. Dans la plupart de ces analyses on a trouvé de vingt-cinq à quatre-vingts millièmes de gaz acide sulfhydrique ; cependant deux fois, il y en avait deux centièmes.

Evidemment, la composition de cette atmosphère n'est pas de nature à produire les accidents graves que l'on a remarqué chez les ouvriers qui n'y séjournent que peu de temps; on doit

(1) A. Layet, *Encyclopédie d'Hygiène et Méd. publique* de Rochard, t. VI, p. 562, Paris 1894.

(2) Orfila, *Traité de Toxicologie*, Edit. Labé, t. II, p. 818-819. Paris 1852.

donc attribuer ces accidents à une altération de l'air plus profonde, occasionnée par le remuement des matières.

Gaultier de Claudry, après avoir agité et remué fortement, la vase s'est trouvée formée :

d'oxygène	13,79
d'azote	81,21
d'acide carbonique.....	2,01
d'acide sulfhydrique.....	2,99 (1)

Un accident qui a causé la mort de deux ouvriers s'est produit le 17 juillet 1924, dans l'égout de la route de Fontainebleau, à Bicêtre, par suite d'un dégagement relativement important d'hydrogène sulfuré. Ce dégagement de gaz, d'après les constatations effectuées par les services techniques d'administration de la Préfecture de Police n'a pu se produire que par la combinaison d'eaux usées, chargées de sulfures, provenant, soit des bains sulfureux donnés dans les établissements hospitaliers voisins (Hospice de Bicêtre, Hospice Paul Brousse, etc..), soit des usines, nombreuses dans la région, où se pratique l'épilage des peaux, avec des eaux acides provenant d'établissements de traitement de graisses de cuisine, de dérochage de métaux, etc...

Cet accident a préoccupé le Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité (le 1^{er} août 1924, et le Conseil a émis l'avis que les prescriptions ci-après soient imposées dans tous les établissements écouant des eaux acides ou chargées de sulfures :

« I. — Les eaux résiduaires acides devront être neutralisées avant l'envoi à l'égout.

(1) *Annales d'Hygiène et de Médecine légale*, t. II, p. 82,

« II. — Les eaux résiduaires chargées de sulfures avant leur envoi à l'égout, amenées dans un bassin étanche et traitées par des agents (par exemple des oxydants tels que les hypochlorites susceptibles de détruire la totalité de l'hydrogène sulfuré sans donner naissance à d'autres gaz nocifs ».

Quand on compare les effets aussi foudroyants que ceux que nous venons de citer à ceux qui, dans les expériences et dans les conditions ordinaires des industries, résultent de la présence du gaz sulfhydrique dans l'air respiré, on est bien obligé de reconnaître que, dans les égouts, les circonstances dans lesquelles s'opère le dégagement de ce gaz, la nature du mélange auquel il appartient, leur donnent un caractère tout particulier de nocivité.

LES FOSSES D'AISANCES PLOMB DES VIDANGEURS

Les empoisonnements des ouvriers et les circonstances pendant lesquelles se produisent les accidents de travail de vidangeurs des fosses d'aisances ressemblent beaucoup au méphitisme des égouts.

En effet, les matières fécales en putréfaction dans une fosse d'aisances donnent naissance à des gaz délétères dont les principaux sont : l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide carbonique, et des hydrogènes carbonés.

C'est surtout au moment de la vidange des fosses que les accidents se produisent.

Quand la vidange se fait au moyen de seaux ou puisards, c'est souvent au moment où les vidangeurs entament la croûte qui recouvre les matières que les gaz sortent en abon-

dance et produisent leurs effets funestes (plomb d'entrée). Un malaise général, de la céphalalgie, des vertiges, une faiblesse extrême portée parfois jusqu'à la syncope, tels sont les symptômes les plus fréquents.

Quand les fosses sont vidées, soit à la main, soit par la trompe ou par un procédé d'aspiration quelconque, c'est lorsque l'on descend pour enlever les parties adhérentes au fond et dans les angles, que les accidents peuvent se présenter (plomb de sortie). Au fond des fosses d'aisances se trouve, en effet, une couche dense, pâteuse, que l'on nomme gratin, et c'est lorsque la vidange est opérée, après désinfection et brassage préalables, que commence le travail le plus dangereux : celui qui consiste à opérer ce qu'on appelle les achèvements et à enlever le gratin.

Un point sur lequel il est bon d'appeler l'attention, c'est qu'une fosse vidée peut frapper de méphitisme avec la même rapidité qu'une fosse pleine. Il s'opère alors des murs, qui ont été imprégnés de matières fécales, un dégagement de gaz et, ce n'est guère qu'après 12 ou 15 jours qu'une fosse a été vidée que l'on peut impunément y descendre pour faire les réparations que la construction exige.

Labarraque a cité le cas d'un ouvrier qui avait été asphyxié en remuant les plâtres provenant de la démolition d'une fosse d'aisances. Presque toujours, les hommes empoisonnés, en revenant à eux, déclarent avoir éprouvé un poids très fort qui comprime l'épigastre et serre fortement la tête. De là le nom de *plomb* donné par les vidangeurs à ces accidents. Le coup de plomb est brusque ; on peut quelquefois rappeler à la vie, mais souvent la survie est courte.

MOYENS DE PROTECTION

contre l'Hydrogène sulfuré

CONTROLE CHIMIQUE

DE LEUR EFFICACITÉ

AU MOYEN DU DISPOSITIF DE KOHN-ABREST

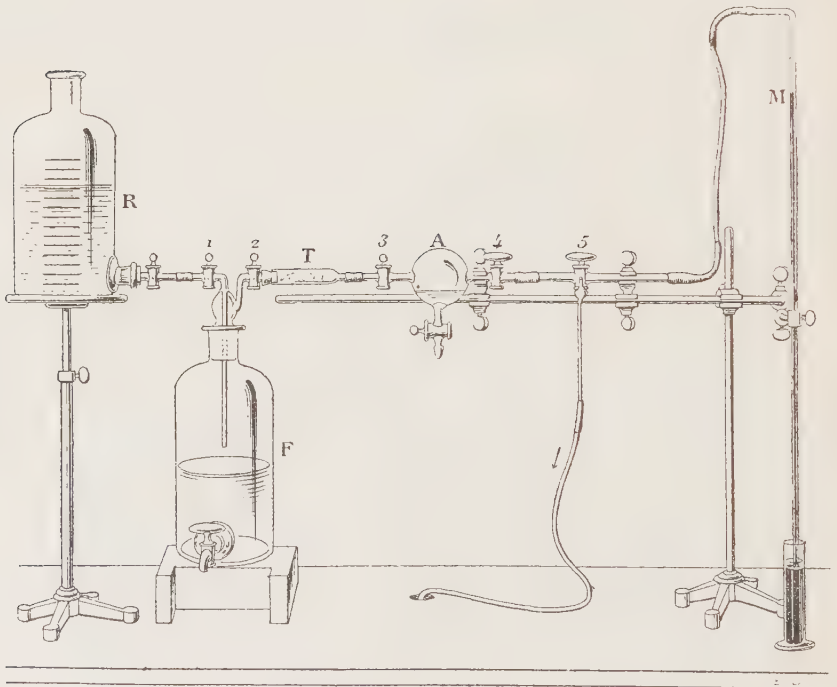
Pour les essais avec les substances qui pourraient être employées contre l'hydrogène sulfuré, nous avons employé le dispositif de M. Kohn-Abrest, pour l'essai rapide des substances employées contre les gaz nocifs (1).

Le dispositif est le suivant : *F* est un flacon de 4 litres dans lequel le gaz se trouve sous une dilution donnée. *T* est un tube de verre dont l'extrémité est étirée et dans lequel on introduit le tampon imprégné par la substance soumise à l'essai. Ce tube s'adapte au corps de l'appareil par des joints en caoutchouc. *A* est une ampoule de verre d'environ 250 cmc, à trois tubulures avec robinets, dans laquelle on fait le vide par le jeu d'un robinet (n° 5) à deux voies, relié à une trompe et à un manomètre (M). Lorsque le vide est fait dans l'ampoule, il suffit, pour y réaliser l'aspiration des gaz, d'ouvrir un des robinets du flacon *F* (n° 2). La vitesse de pénétration des gaz, dans ces conditions, est à peu près celle d'une inspiration calme. On sait que le volume d'air qui pénètre dans

(1) E. Kohn-Abrest, *C. R. Acad. des Sciences* t. 161, n° II. p. 310, 1915.

les poumons lors d'une inspiration de ce genre est d'environ 500 cmc, soit le double du volume de l'ampoule.

Etant données certaines conditions spéciales, il a paru qu'une aspiration de 250 cmc suffisait ici pour réaliser les conditions d'appel d'air dans les poumons correspondant à une inspiration buccale.



D'après cliché Danicher.

On se met donc, en quelque sorte, par les aspirations successives de l'air dans l'ampoule, dans les conditions de la respiration humaine.

Les détails d'une opération sont d'ailleurs les suivants :

On fait le vide dans l'ampoule par le jeu du robinet (n° 5), on vérifie, en tournant le même robinet, le degré du vide ($H = 10$ à 12 mm). On ouvre ensuite les robinets n° 2 et 3, qui assurent la communication de l'ampoule avec le flacon à gaz (F), par intermédiaire du tube contenant le tampon (T). On amène enfin la pression dans l'ampoule au degré voulu (de 3 cm inférieure à la pression atmosphérique) en ouvrant le robinet de la fontaine (R). Celle-ci contient un liquide destiné à déplacer le gaz choisi et qui lui est approprié. On ferme ensuite les différents robinets, et l'on introduit dans l'ampoule, par la tubulure verticale, le réactif qui sert à mesurer la partie du gaz non absorbé par le tampon. Grâce à la légère dépression qui règne dans l'ampoule, le réactif pénètre avec facilité.

On a réalisé autant d'aspirations successives qu'il était nécessaire pour que la substance devienne pratiquement inerte vis-à-vis du gaz essayé.

Les tubes recevant les substances absorbantes sont tous du mode ci-dessous : longueur totale 13 cm, diamètre 1 cm, 8 .

On y introduit successivement 1 gramme de coton hydrophile imprégné de 4 grammes du mélange soumis à l'essai, enfin un léger tampon d'ouate hydrophile. L'espace occupé par les cotons était autant que possible toujours le même au cours des différentes expériences.

Cette proportion d'un gramme de coton pour 4 grammes de mélange correspond sensiblement à la capacité moyenne de fixation du coton hydrophile pour les divers mélanges liquides (Kohn-Abrest).

Nous avons appliqué ces données au cas de l'acide sulfhydrique, suivant les indications de M. Kohn-Abrest.

1^o — *Le volume de l'air nocif aspiré à travers le tampon.*

Il s'obtient en multipliant le volume utile de l'ampoule (230 cc) par le nombre d'aspirations successives.

2^o — *Le volume du gaz nocif contenu dans l'air aspiré.*

Ce volume se déduit d'un dosage du gaz nocif pratiqué sur un échantillon de l'air aspiré dans l'ampoule, sans interposer de substance absorbante dans le tube *T*. On répète ce dosage assez fréquemment, de manière à s'assurer que la teneur en gaz de l'air employé aux essais ne varie pas sensiblement au cours d'une même série d'expériences.

3^o — *Le nombre d'aspirations successives d'air nocif qu'il a été nécessaire d'effectuer dans l'ampoule à travers le tube *T*, muni de la substance protectrice pour que cette dernière soit devenue pratiquement inerte vis-à-vis du gaz employé.* On considère ce résultat comme obtenu, et l'expérience comme terminée, lorsqu'une dose notable de gaz toxique finit par pénétrer dans l'ampoule.

4^o — *La quantité de gaz restant dans l'ampoule.*

On vérifie après chacune des opérations successives si le tampon, soumis à l'essai, arrête bien la totalité du gaz nocif contenu dans l'air aspiré vers l'ampoule. A cet effet, on soumet, après chaque aspiration l'air de l'ampoule à un contrôle chimique. L'on a appelé « gaz restant dans l'ampoule » le volume du gaz toxique qui finit par y pénétrer après le nombre d'aspirations successives indiqué au paragraphe 3.

5° — *Le volume de gaz absorbé par 4 grammes de substance.*

6° — *Le poids du gaz absorbé par 1 gramme de substance.*

Ce poids est obtenu en multipliant le quart de volume précédent par le poids d'un centimètre cube de gaz nocif.

En réalité, le chiffre trouvé n'exprime pas la totalité du gaz que la substance pourrait absorber théoriquement, mais il donne le poids qu'elle en absorbe dans les conditions particulières de nos expériences.

7° — *Le poids du gaz absorbé théoriquement par 1 gramme de substance.*

Ce poids est donné par les formules de réaction chimique du gaz nocif sur les mélanges essayés. Il faut tenir compte, dans le calcul, de toutes les substances entrant dans le mélange (eau ou dissolvants, produits chimiques actifs, matières inertes, etc...). Cette détermination du pouvoir absorbant théorique n'est pas toujours possible, car beaucoup des substances que nous avons essayées ont sur le gaz une action chimique trop peu définie pour que l'on puisse calculer leur pouvoir d'absorption théorique.

8° — *Le coefficient d'absorption.*

M. Kohn-Abrest a désigné par coefficient d'absorption le chiffre qui exprime le rapport entre le pouvoir absorbant réel que possède un gramme de substance, dans les conditions de l'expérience et son pouvoir absorbant *théorique*. Ce coefficient permet de classer rapidement des mélanges différant entre eux par la composition chimique. Il y a lieu de faire remarquer que ce coefficient n'est pas nécessairement égal

ou inférieur à 1. Il peut dépasser l'unité. Ce fait se produit lorsque, par suite de réactions secondaires, une substance fixera plus de gaz nocif que les réactions chimiques principales ne le laissent prévoir.

Avec nos expériences avec l'hydrogène sulfuré, nous n'avions pas le cas précédent, mais M. Kohn-Abrest, faisant les expériences avec le chlore et essayant, comme substance protectrice, l'iodure de potassium, a trouvé le coefficient d'absorption : 1,58. Iodure de potassium agit sur le chlore avec mise en liberté d'iode. L'iode peut agir à son tour sur le chlore pour former les chlorures d'iode très riches en chlore, et qui restent fixés sur le tampon d'essai. (Kohn-Abrest : *Travaux du Laboratoire de Toxicologie*).

Les atmosphères de l'hydrogène sulfuré pour les essais ont été préparées par l'action de l'acide chlorhydrique sur le monosulfure de sodium (sol. saturée), et dégagement des gaz par un flacon laveur.

On introduit ce gaz dans un flacon de 4 litres plein de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, on déplace l'eau qui coule par le robinet jusqu'à un volume déterminé, et on introduit l'air qui aussi déplace l'eau. On ferme les robinets, et, après avoir agité le flacon, on emploie ce gaz pour les expériences.

Pour le déplacement du gaz, on a utilisé une solution aqueuse saturée d'hydrogène sulfuré.

Dans ces conditions, le titre des mélanges gazeux reste constant.

A la fin de chaque expérience, le dosage du gaz restant dans l'ampoule a été effectué au moyen d'une solution de nitrate d'argent (n 10) et en titrant après filtrage le nitrate d'argent en excès par la solution (n 10) de sulfocyanure de

potassium, en présence d'acide azotique et d'alun de fer ammoniacal.

Il résulte bien de ces essais que la soude (solution 10%), le carbonate de soude, le nitrate d'argent (solution 5%), la baryte, le charbon, la chaux éteinte, constituent des moyens de protection les plus efficaces.

Les alcalis et les sels des métaux forment des sulfure.

Parmi les charbons, le meilleur est le charbon de bois, qui absorbe très bien de grandes quantités d'hydrogène sulfuré.

Les sels de métaux lourds n'ont pas donné des résultats satisfaisants.

Nous avons d'ailleurs entrepris des expériences sur les atmosphères relativement pauvres en hydrogène sulfuré en ne pratiquant, dans cette série, qu'une seule aspiration.

En voici les résultats.

PROPORTIONS VOLUMÉTRIQUES

SUBSTANCES servant à imprégner les tampons	I		II	
	avant passage	après passage	avant passage	après passage
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
Coton sec	10	10	1	1
Coton humide	10	10	1	0.8
Carbonate de soude	10	0.45	1	néant
Soude (1)	10	néant	1	néant
Potasse	10	néant	1	néant
Chaux éteinte	10	néant	1	néant
Nitrate d'argent (2)	10	néant	1	néant
Charbon de bois	10	néant	1	néant

On peut tirer de ces expériences spéciales différentes indications :

1° Lorsque les proportions volumétriques de l'hydrogène sulfuré sont de l'ordre du cent-millième, le coton hydrophile suffit pour les absorber.

2° Lorsque les proportions volumétriques du gaz sont de

(1) Solution 10 %.

(2) Solution 20 %.

L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR

	III		IV		V	
	après passage p. 1/1000	avant passage p. 1/10000	après passage p. 1/10000	avant passage p. 1/100000	après passage p. 1/100000	
	0.8	1	traces	1	néant	
	traces	1	néant	1	néant	
	néant	1	néant	1	néant	
	néant	1	néant	1	néant	
	néant	1	néant	1	néant	
	néant	1	néant	1	néant	
	néant	1	néant	1	néant	
	néant	1	néant	1	néant	

L'ordre du dix-millième, le coton hydrophile imbibé d'eau distillée suffit pour les absorber.

3° Au-dessous de la teneur de 1%, les différentes substances étudiées ci-dessus, dans le cas d'une seule aspiration, possèdent toutes à peu près la même activité vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré.

Les résultats des essais systématiques des substances employées comme moyen de protection contre l'hydrogène sulfuré ont été, d'après les indications de M. Kohn-Abrest, classés dans le tableau suivant.

N°	SUBSTANCES employées sur le tampon de coton hydrophile	COMPOSITION en poids		Densité	Volume V Total du gaz aspiré par le tampon	H ₂ S total contenu dans V	Nombre d'as- pirations suc- cessives	H Re en d l'an
		par 100 gr.	par litre en gr.					
1	Eau				230	13.6	1	13
2	Carbonate de soude	16.3	190	1.175	230	13.6	1	0.
	Eau (solution saturée)	83.7	975					
3	Soude (Na OH)	10.0		1.115	460	27.2	2	3
	Eau	90.0						
4	Nitrate d'argent	5.0		1.041	230	13.6	1	4
	Eau	95.0						
5	Nitrate d'argent	20.0		1.160	460	27.2	2	tr
	Eau	80.0						
6	Acétate de nickel	21.0			230	23.1	1	13
	Eau (solut. saturée)	79.0						
7	Nitrate de plomb	36		1.3996	230	23.1	1	5
	Eau	64						
8	Huile de ricin				230	23.1	1	21
9	Huile de lin crue.....				230	23.1	1	16
10	Alcool				230	23.1	1	12
11	Charbon de bois concassé ...				1610	116.2	7	tr
12	Essence de thérébentine.....				230	17.1	1	13
13	Eau oxygénée				230	17.1	1	13
14	Hyposulfite de soude cristallisé	50	650	1.295	230	17.1	1	15
	Eau	50	645					

Quantité de S absorbée par 1 gr. de substance, à 0° C.	Poids de H ² S absorbé par 1 gr. de substance en grammes	Poids de H ² S qu'absorberait théoriquement 1 gr. de substance	Coefficient d'absorption	Réaction chimique théorique (à froid)	OBSERVATIONS
56	0.00021			Solubilisation.	Arrête très médiocrement
04	0.00488	00.00521	0.93	$\begin{array}{c} \text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{S} = \\ 106 \qquad \qquad 34 \\ \text{Na}^2\text{S} + \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2 \end{array}$	
3.8	0.00893	0.0425	0.21	$\begin{array}{c} 2 \text{Na OH} + \text{H}^2\text{S} = \\ 80 \qquad \qquad 34 \\ \text{Na}^2\text{S} + 2\text{H}^2\text{O} \end{array}$	
9.2	0.0035		0.70	$\begin{array}{c} 2 \text{Ag NO}^3 + \text{H}^2\text{S} = \\ 340 \qquad \qquad 34 \\ \text{Ag}^2\text{S} + 2\text{H NO}^3 \end{array}$	Le tampon noircit (Ag ₂ S)
7.2	0.0102	0.02	0.51	$\begin{array}{c} 2 \text{Ag NO}^3 + \text{H}^2\text{S} = \\ 340 \qquad \qquad 34 \\ \text{Ag}^2\text{S} + 2 \text{HNO}^3 \end{array}$	
7	0.0381	0.0287	0.132	$\begin{array}{c} (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ni}, 4\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{S} = \\ 248,5 \qquad \qquad 34 \\ \text{NiS} + 4\text{H}^2\text{O} + (\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)^2 \end{array}$	Le tampon noircit (NiS)
7.2	0.00646	0.037	0.17	$\begin{array}{c} \text{Pb (NO}^3)^2 + \text{H}^2\text{S} = \\ 331 \qquad \qquad 34 \\ \text{PbS} + 2\text{HNO}^3 \end{array}$	
5	0.00047				N'arrête pas sensiblement
3	0.00233				
0.5	0.00391				
6.2	0.004313				Echauffement. Si le charbon est tassé absorp. meilleure
7	0.00136				
2	0.0019				
33	0.00051				n'arrête pas sensiblement

N ^o	SUBSTANCES employées sur le tampon de coton hydrophile	COMPOSITION en poids		Densité	Volume V total du gaz aspiré par le tampon	H ₂ S total contenu dans V	Nombre d'ass- pirations suc- cessives	H res- ca- d l'an
		par 10 gr.	par litre ou gr.					
15	Pierre ponce (N 5)				230	17.1	1	12
16	Cu SO ⁴ , 5H ² O	30.0		1.2146	230	12	1	10
	Eau	70.0						
17	Na I	28.0	341		230	12	1	11
	Eau	72.0	380					
18	Chaux éteinte	100.0			230	12	1	2
19	Glycérine 30°				230	15.6	1	14
20	Graphite				230	20.6	1	18
21	Charbon animal 3 grs				230	20.6	1	11
22	Iodure de cadmium	30.0			230	20.6	1	9
	Eau	90.0						
23	Tannin 3 grs				230	20.6	1	18
24	Sciure de bois 3 grs				230	20.6	1	18
25	Coke pulvérisé				230	20.6	1	17
26	Acétate de plomb	30.0			230	11.9	1	
	Eau	70.0						
27	Sulfate de fer	30.0			230	11.9	1	9
	Eau	70.0						
28	Acétate de cobalt	30.0			230	11.9	1	4
	Eau	70.0						
29	K OH	20.0			460	23.8	2	2
	Eau	80.0		1.177				

Quantité de H ₂ S absorbée par 4 gr. de substance en c. c.	Poids de H ₂ S absorbé par 1 gr. de substance en grammes	Poids de H ₂ S qu'absorberait théoriquement 1 gr. de substance	Coefficient d'absorption	Réaction chimique théorique (à froid)	OBSERVATIONS
1.6	0.0017				
1.5	0.00055	0.0408	0.01	$\begin{array}{rcl} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & + & \text{H}_2\text{S} = \\ 250 & & 34 \\ \text{H}_2\text{SO}_4 & + & \text{CuS} \end{array}$	Le tampon noircit
10.5	0.00017				
9.9	0.00344				
10.9	0.0004				
1.7	0.0007				
9.4	0.0037				
10.7	0.00401	0.0276	0.14	$\begin{array}{rcl} \text{CdI}_2 & + & \text{H}_2\text{S} = \\ 366 & & 34 \\ \text{CdS} & + & 2\text{HI} \end{array}$	Le tampon est coloré en jaune
1.8	0.0009				
2.1	0.00107				
2.8	0.00108				
4.9	0.0018	0.0267	0.06	$\begin{array}{rcl} \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} & + & \text{H}_2\text{S} = \\ 375 & & 34 \\ \text{PbS} & + & 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \end{array}$	Le tampon noircit
2.5	0.00093	0.036	0.026	$\begin{array}{rcl} \text{FeSO}_4 & + & \text{H}_2\text{S} = \\ 278 & & 34 \\ \text{FeS} & + & \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$	Le tampon n'a pas changé de couleur
7.5	0.0028	0.039	0.07	$\begin{array}{rcl} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O} & + & \text{H}_2\text{S} = \\ 245 & & 34 \\ \text{CoS} & + & 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \end{array}$	Résidu à faible odeur d'acide acétique
21.6	0.00807	0.06	0.134	$\begin{array}{rcl} 2 \text{KOH} & + & \text{H}_2\text{S} = \\ 112 & & 34 \\ & & 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S} \end{array}$	

DISCUSSION

1^o Parmi les substances étudiées susceptibles d'être généralement employées pour absorber le gaz sulfhydrique, le charbon de bois concassé en paillettes s'est révélé le meilleur.

Il absorbe, par gramme, environ 43 milligrammes d'hydrogène sulfuré à la température ordinaire ; le gaz est occlus dans le charbon, et peut en être séparé par épuisement à l'eau ou par extraction dans le vide.

2^o Mais, ainsi qu'on le constate, la capacité fixatrice du charbon de bois pour H^2S est elle-même assez limitée, et ne saurait permettre un séjour très prolongé dans une atmosphère lourdement chargée en hydrogène sulfuré, et susceptible d'agir d'une façon foudroyante.

C'est ainsi qu'un masque qui contiendrait 20 grammes de charbon de bois, dans une atmosphère à 1% d'hydrogène sulfuré, pourrait assurer une protection pendant environ 8 minutes.

Au cas où les teneurs en hydrogène sulfuré seraient encore plus élevées, la durée de la protection en serait d'autant plus réduite.

3^o Il apparaît néanmoins que les dispositifs de charbon de bois, susceptibles de préserver les travailleurs dans la plupart des cas pendant au moins quelques minutes, peuvent rendre de bons services. Mais nos expériences démontrent que seule la ventilation garantit d'une manière certaine

contre tous les accidents de travail dûs à la présence de l'hydrogène sulfuré dans les égouts et dans les fosses d'aisances.

4^o D'ailleurs, beaucoup parmi les atmosphères méphitiques sont dangereuses, non par la présence de l'hydrogène sulfuré, mais par celle d'une quantité énorme d'acide carbonique et, partant, d'un manque d'oxygène. Or, les substances absorbantes sont incapables, aussi efficaces soient-elles, de suppléer au manque d'oxygène.

5^o Aussi, en l'absence de ventilateurs, des dispositifs de protection constitués par des appareils à oxygène sont-ils préférables à tous autres systèmes.

CONCLUSIONS

Pour protéger les travailleurs, égoutiers, vidangeurs, contre les dégagements intenses d'hydrogène sulfuré, les masques contenant des substances absorbantes ne donnent pas toute garantie.

Parmi ces substances, le charbon de bois paraît la meilleure. Seuls, les dispositifs fournissant de l'oxygène et isolant les travailleurs de l'atmosphère toxique, donneraient toute sécurité.

Mais, le moyen le plus pratique et le plus efficace pour assurer la sécurité du travail dans les égouts ou les lieux chargés d'émanations putrides consiste à en assurer la ventilation convenable, avant et pendant le travail.

Index Bibliographique

- Docteur L. BARTHE. — *Toxicologie chimique*, p. 52. Edit. Vigot frères. Paris 1918.
- Bulletin Soc. Géogr. Lima. d'après Pharm. Journal.* [4^e Série] LI p. 220, 1920
- H. MOISSAN. — *Traité de Chimie*, t. I, page 341. Edit. Masson et Cie. Paris 1904.
- J. OGIER et E. KOHN-ABREST. — *Traité de Chimie toxicologique*, t. I, p. 238. 2^e Edit. Doin. Paris 1924.
- BERTHELOT. — *C. R. Ac. des Sc.*, t. 76, p. 741. 1875.
- RABUTEAU. — *Eléments de toxicologie et médecine légale*, p. 91. Paris 1887.
- LEHMANN. — *Sitz. Akad. München*, p 179. 1887.
- RABUTEAU. — *Eléments de toxicologie et médecine légale*, p. 92. Paris 1887.
- Docteur L. BARTHE. — *Toxicologie chimique*, p. 52. Edit. Vigot frères. Paris 1918.
- PEYROU. — *De l'action toxique et physiologique de l'hydrogène sulfuré sur les animaux*. Thèse docteur ès-sciences, p. 192. Paris 1888.
- A. LAYET. — *Encyclopédie d'Hygiène et Méd. publique* de Rochard, t. VI, p. 561. Edit. Bataille. Paris 1894.
- A. LAYET. — *Encyclopédie d'Hygiène et Méd. publique* de Rochard, t. VI, p. 562. — Paris 1894.
- ORFILA. — *Traité de Toxicologie*, t. II, p. 818-819. Edit. Labé. Paris 1852.
- Annales d'Hygiène et de Médecine légale*, t. II, p. 82.
- E. KOHN-ABREST. — *C. R. Acad. des Sciences.* [11], t. 161 n^o II, p. 310.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
HYDROGÈNE SULFURÉ.....	7
Propriétés physiques et chimiques de l'hydrogène sulfuré.....	8
Toxicologie.....	10
ACCIDENTS DU TRAVAIL. — Air des égouts et des fosses d'aisances. — Plomb des Vidangeurs.....	15
Les égouts.....	16
Les fosses d'aisances. — Plomb des Vidangeurs.....	19
MOYENS DE PROTECTION CONTRE L'HYDROGÈNE SULFURÉ. —	
Contrôle chimique de leur efficacité au moyen du dispositif de Kohn-Abrest.....	21
<i>Proportions volumétriques de l'hydrogène sulfuré dans l'air</i>	28
DISCUSSION.....	35
CONCLUSION.....	37

Vu et bon à imprimer :

Nancy, le 27 Mai 1925.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE,
L. BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 28 Mai 1925.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
CH. ADAM,
Membre de l'Institut.

